

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-164338

(43)Date of publication of application : 17.12.1981

(51)Int.Cl. G03C 1/06
// G03C 5/00

(21)Application number : 55-067748

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1980

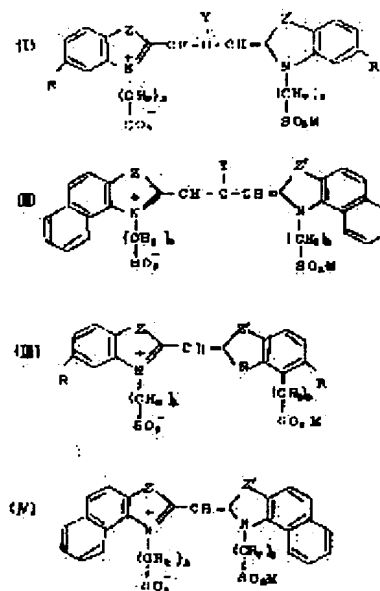
(72)Inventor : SHIGA TETSUO
KINOSHITA SHOZO
ITO YOSHINOBU
AKIYAMA MINORU

(54) DRY IMAGE FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high sensitivity to a post activation type dry image forming material, to increase the shelf stability of a raw film in a light place, and to enable additional recording by adding ≥ 1 kinds of compounds selected from specified 4 kinds of compounds.

CONSTITUTION: This material contains ≥ 1 kinds of compounds selected from compounds represented by formulae IWIV [where each of Z and Z' is S or Se, Y is H or CH₃, R is H or Cl and M is H, HN(C₂H₅)₃ or Na] together the silver salt of ≥ 16 C long chain fatty acid (component a), phenols acting as a silver ion reducing agent (b), silver halide contg. ≥ 30 mol% AgI or a component forming the silver halide (c), an oxidizing agent oxidizing free silver (d), a photoreactive halogen oxidizing agent such as a divalent mercury compound (e) and a binder such as polyvinyl butyral (f). The material is heated (activated) prior to exposure, and it is imagewise exposed and heat developed. Thus, using said 4 kinds of spectral sensitizers a superior image is formed only by dry processing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—164338

⑤ Int. Cl.³
G 03 C 1/06
// G 03 C 5/00

識別記号

庁内整理番号
6791—2H
6791—2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ 乾式画像形成材料

⑮ 特 願 昭55—67748

⑯ 出 願 昭55(1980)5月23日

⑰ 発 明 者 志賀哲雄

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

⑱ 発 明 者 木下昌三

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

⑲ 発 明 者 伊東好伸

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

⑳ 発 明 者 秋山稔

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

㉒ 代 理 人 弁理士 清水猛

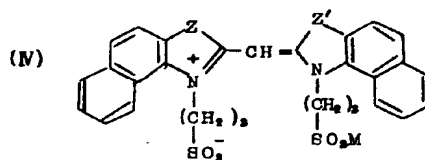
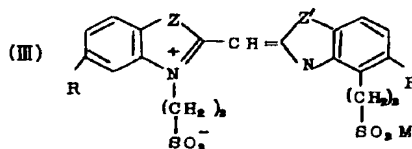
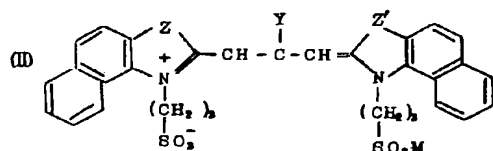
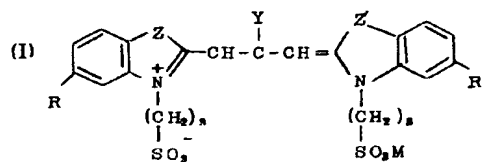
明 細 書

1 発明の名称

乾式画像形成材料

2 特許請求の範囲

(a)炭素数16以上の長鎖脂肪酸の銀塩、(b)銀イオンのための還元剤、(c)沃化銀を含有するハロゲン化銀または該ハロゲン化銀形成成分、(d)遊離銀用酸化剤、(e)光反応性ハロゲン酸化剤および(f)バインダーを含む系に、さらに(g)次の一般式(I)～(N)で示される化合物のうち、少なくとも1種を含むことを特徴とする後活性型乾式画像形成材料。



(式中、ZおよびZ'はそれぞれSまたはSeを表わし、YはHまたはCH₃を表わし、RはHまたはC₆H₅を表わし、MはH、HN(C₂H₅)₂またはNaを表わす。)

3 発明の詳細な説明

本発明は、像を記録する前に予め加熱前処理(以下、これを活性化と云う)を施すことにより、像を記録できる状態になりえて、かつこの状態で像露光処理およびそれに続く加熱現像処理を施すことにより、乾式処理のみで画像を形成できる乾

式画像形成材料（以下、これを後活性型乾式画像形成材料と云う）に関するものであり、さらに詳しくは、明室でも生フィルムを保存できるという後活性型の長を損うことなく、かつ分光感度が増大された後活性型乾式画像形成材料に関するものである。

明室で生フィルムが保存できると云うことは、フィルムの所望の部分に情報を撮影し、画像を形成させた後に、そのフィルムをデュープリケータやコピーヤーやプリンターのごとき複製機にかけて複製を作成した後に、フィルムの未だ使用していない余白部分に、さらに新しい情報を撮影し、画像を形成させることを可能にすることを意味している。必要な時に、所望の部分に後からでも可視像として情報を追加記録できるのである。しかも、分光感度が増大されているので、着色した原稿や色ものをも撮影でき、かつ写真撮影できるだけの高感度であるにもかかわらず、追加記録を実用できる程の生安定性を有するものである。

従来、乾式処理のみによつて画像が得られる銀

- 3 -

本発明の目的は、かかる要望を満たすことができる、高感度でかつ生安定性の優れた、追加記録可能な後活性型乾式画像形成材料を実用に供することにある。

熱現像処理だけで可視像が得られる有機銀塩酸化剤と銀イオンのための還元剤および触媒ハロゲン化銀から本質的になる乾式画像形成材料は、湿式処理のハロゲン化銀写真材料とは、画像形成機構も組成も異なるので、湿式ハロゲン化銀写真材料用の知識や技術や添加剤を、乾式画像形成材料に適用することが非常に困難であることは当業者にとつて周知のことである。とりわけ、後活性型乾式画像形成材料は、使用前の材料が光の存在下にさらされるので、使用前の材料が光にさらされることのない湿式ハロゲン化銀写真材料や通常の乾式画像形成材料とは、保存条件、使用条件が著しく異なる。よつて、湿式ハロゲン化銀写真材料や通常の乾式画像形成材料に適した添加剤が、後活性型乾式画像形成材料に適用できるか否かは全く予測することもできなく、逆にこれらの技術を後活性型乾式画像形成材料に適用すると、生安定

- 5 -

塩画像形成材料として、有機銀塩酸化剤と銀イオンのための還元剤および触媒量のハロゲン化銀から成る材料が提案されている。

また、後活性型の乾式画像形成材料として、特開昭48-51626、特公昭53-2687、特公昭53-41967、特公昭54-5685が提案されて、その明細書中において、分光増感色素を添加することが示されている。

しかしながら、これまでに提案された材料においては、材料が光照射下に置かれたり、あるいは暗所であつても、高温にさらされると写真特性の劣化が著しく、いわゆる生安定性が悪い、あるいは感度が低く、写真撮影をするには感度が不充分であると云う欠点があつた。生安定性を向上させると感度が低くなり、感度を高めると生安定性が悪くなるので、感度と生安定性が両方とも優れたものがないのが現状である。したがつて、必要な時に、所望の場所で、所望の情報を、可視像で、乾式処理だけで敏速に記録し、さらに追加記録も行つと云う要望を満たす材料は、これまでになかつた。

- 4 -

性を劣化させるために適用できないのが通常である。たとえば、特公昭49-25498号公報やUSP3933507号に示されているごとく、感光性ハロゲン化銀を含有しない有機銀塩酸化剤と還元剤からなる系においても、分光増感色素を含有せしめることによつて感光性が付与され、通常の乾式画像形成材料になる。この例からも判るように、分光増感色素を添加することは、感光性を付与する方向に作用するので、使用前の材料が光にさらされる後活性型乾式画像形成材料にとつては、かぶりの発生を促進し、生安定性を著しく悪化させることになる。また、一方では、後活性型乾式画像形成材料は、使用前の材料が光にさらされても、また、露光前に一度予備加熱されても、写真特性の劣化がないこと、およびかぶりを生じないことを要求される。

他方、湿式ハロゲン化銀写真材料や、通常の熱現像型乾式画像形成材料は、使用前に光に曝らされることや加熱されることがないから、これらの材料において一般的に使用されている分光増感色

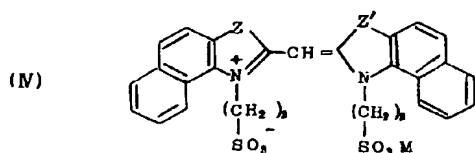
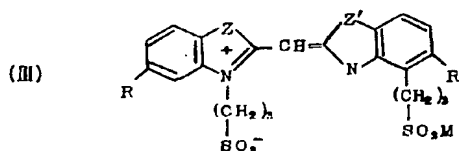
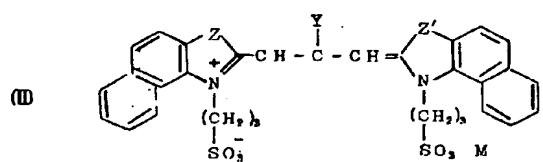
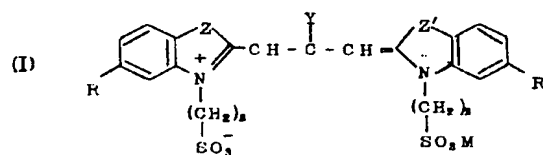
- 6 -

素は、光照射や加熱に対して必ずしも安定である必要はなく、事実、色素自体が不安定なものが使用されている。

湿式ハロゲン化銀写真材料あるいは通常の熱現像型乾式画像形成材料に、一般的に使用される分光増感色素を後活性型乾式画像形成材料の系に適用することは、露光前の予備加熱の段階でかぶりを発生せしめたり、現像時にかぶりを増加せしめると云つたかぶり発生によつて、後活性型乾式画像形成材料の生安定性の悪化をきたすか、あるいは分光増感色素自体が破壊もしくは漂白されて分光増感能を最初から発揮しえなかつたり、あるいは急速に分光増感能を失い、後活性型乾式画像形成材料の分光増感が実用上実現できないのが通常であつた。

本発明者らは、上記従来技術に鑑み、生安定性および感度を同時に良好に保ちかつ分光増感が実用上達成された、後活性型乾式画像形成材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、湿式ハロゲン化銀写真材料や通常の熱現像型乾式画像形成材料とは

- 7 -



- 9 -

異なり、適切な酸化剤を含有せしめて、酸化作用が強い雰囲気を形成せしめ、かつ特異な構造を有する化合物を見い出すことによつて、前記問題を解決し、本発明をなすに到つた。

すなわち、本発明は、使用前の光照射や加熱に伴つて引き起こされる分光増感色素の添加に起因するかぶり発生、あるいは分光増感色素の破壊や漂白による分光増感能の消失を解決し、実用に供しうる感度と生安定性を有する分光増感された後活性型乾式画像形成材料を供給するものであり、(a)炭素数16以上の長鎖脂肪酸の銀塩、(b)銀イオンのための還元剤、(c)沃化銀を含有するハロゲン化銀または該ハロゲン化銀形成成分、(d)遊離銀用酸化剤、(e)光反応性ハロゲン酸化剤および(f)バインダーを含む系に、さらに(g)次の一般式(I)~(IV)で示される化合物のうち、少なくとも1種を含ませたことを特徴とする後活性型乾式画像形成材料に係る。

- 8 -

(式中、ZおよびZ'はそれぞれSまたはSeを表わし、YはHまたはCH₃を表わし、RはHまたはC₆H₅を表わし、MはH、HN(C₂H₅)₂またはNaを表わす。)

本発明の後活性型乾式画像形成材料において、活性化前の安定性(生安定性)および感度が同時に改良されたのは次の理由によると考えられる。すなわち、活性化前の材料中に存在している成分(b)のハロゲン化銀は、室内光等の保存中の光で光還元されてハロゲン化銀結晶の一部に遊離銀が形成され、そのままでは可視変化を生じうる成分(a)の還元反応の触媒になる。しかるに、成分(d)の遊離銀用酸化剤が遊離銀を酸化することによつて、その触媒能力を消失せしめると同時にハロゲン化銀に戻る。この際に成分(d)自身は酸化作用を発揮した結果、還元される。この還元された状態の成分(d)が成分(e)の光反応性ハロゲン酸化剤の作用によつて酸化されて還元される前の状態に戻され、成分(d)の遊離銀用酸化剤としての能力が再生される。成分(b)を再生させる働きをする成分(d)が成分(e)の

- 10 -

作用によつて保存中に再生されることが本発明の材料が活性化前に安定であると云う効果を発揮させているポイントであると考えられる。

沃化銀は、臭化銀や塩化銀に比べて熱安定性がよい。また、沃化銀結晶中において形成された遊離銀は、臭化銀や塩化銀の場合に比べて酸化還元ポテンシャルが低いため酸化されやすい。したがつて、成分(b)のハロゲン化銀の成分として沃化銀を含有することによつて、ハロゲン化銀結晶の一部に形成された遊離銀は、成分(a)の酸化剤によつて酸化されやすく、ハロゲン化銀に戻されやすい。また、そのようなハロゲン化銀の熱安定性がよいことと合わせ、生安定性を非常に良好にしている要因となつていゝと考へられる。

さらに、成分(g)の一般式(I)~(IV)で示される構造を有する化合物は、本発明の酸化作用の強い雰囲気においては、感光性を付与する方向の作用を発揮せず、かつ、化合物自体が安定であることによるためと考へられる。

また、銀画像形成のための銀供給源として、そ

- 11 -

した還元力をもつ有機還元剤が用いられる。適当な還元剤としては、各種のモノヒドロキシベンゼン類、ポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビナフチル類、メチレンビスフェノール類、フェニレンジアミン類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、B-ピラゾリドン類、アスコルビン酸類が挙げられる。好ましく使用される還元剤は、成分(a)に応じて選択されるが、フェノール類が好ましい。中でも水酸基の結合する炭素に隣接する炭素に立体的にかさ高い基が結合し、水酸基を立体的に阻害しているような構造をもつ阻害フェノールが特に好ましい。阻害フェノールは、高い光安定性をもつてゐるので後活性型乾式画像形成材料には特に好ましい。このような阻害フェノールとして、たとえば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,6-メチレンビス(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-

- 13 -

メチルフェニル)-4-メチルフェノール、2,4,4'-トリメチルベンチルビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール)および2,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノールを挙げることができる。還元剤の使用量は、通常、成分(a)1モルに対して0.1~3モルが適当である。

本発明の後活性型乾式画像形成材料に用いられる成分(a)の炭素数16以上の長鎖脂肪酸の銀塩としては、たとえばパルミチン酸銀、マルガリン酸銀、ステアリン酸銀、アラキジン酸銀、ベヘン酸銀、セロチン酸銀、メリシン酸銀などが挙げられる。これらの中で、ベヘン酸銀が特に有用である。これらの長鎖脂肪酸銀の使用量は、支持体上約0.1~50g/m²であり、特に好ましい量は1~10g/m²である。

本発明の乾式画像形成材料に用いられる成分(b)の還元剤としては、活性化、露光後、露光された部分のハロゲン化銀から生じる遊離銀の触媒作用によつて、さらに加熱されたときに非感光性有機銀塩酸化剤を還元して、銀画像を形成するのに適

- 12 -

メチルフェニル)-4-メチルフェノール、2,4,4'-トリメチルベンチルビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール)および2,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノールを挙げることができる。還元剤の使用量は、通常、成分(a)1モルに対して0.1~3モルが適当である。

本発明に適する成分(c)にいうハロゲン化銀は、沃化銀を含むことが必要であるが、沃化銀の性質が十分に発揮されるには、ハロゲン化銀のうち30モル%以上が沃化銀であることが好ましい。さらにハロゲン化銀のうち50モル%以上が沃化銀であることがより好ましい。ハロゲン化銀100モル%を沃化銀としてもよいが、感度の観点からは、沃化銀の他の臭化銀または塩化銀がハロゲン化銀のうちに2モル%以上含有されているものが好ましい。一方、生安定性の観点から塩化銀よりも臭化銀が含有されていることが好ましい。したがつて、本発明によつて最も好ましいハロゲン化

- 14 -

銀は、沃化銀と臭化銀からなる。その場合、ハロゲン化銀は沃化銀と臭化銀の混合であつても、あるいは混晶であつてもよい。沃化銀と臭化銀のモル組成比は、沃化銀／臭化銀が30／70から98／2が好ましく、50／50から95／5の範囲がより好ましい。ハロゲン化銀の適当な量は、有機銀塩酸化剤に対して0.1～20モル％が好ましい。

本発明の乾式画像形成材料にハロゲン化銀を添加する方法としては、次の方法が可能である。第1の方法は、米国特許第3152904号明細書に記載されているように、ハロゲン化銀を予め調整しておき、これを別に調整した長鎖脂肪酸の銀塩と混合する方法である。この方法で用いるハロゲン化銀は、写真分野で公知の方法で作られたものでよい。第2の方法は、米国特許第347075号明細書に記載されているように、予め調整された長鎖脂肪酸の銀塩と適当なハロゲン化剤を反応させて、長鎖脂肪酸の銀塩の一部をハロゲン化銀に変換する方法である。

- 15 -

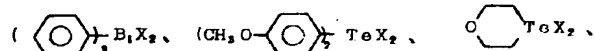
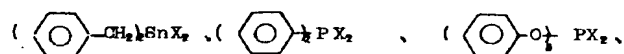
ジオキサンと臭素の錯体、N'-ハロゲノフタルイミド、N-ハロゲノサクシンイミド、N-ハロゲノフタラジノン、N-ハロゲノアセトアニリド、N-ハロゲノアセトアミド、α-ハロゲノジフェニルメタン、 CoX_2 、 NiX_2 、 MgX_2 、 BaX_2 、 RbX 、 CsX 、 TeX_2 、 TeX_4 、 AsX_3 等が挙げられる（これらのXは、BrまたはIである）。

生安定性および感度の点から、沃化銀を形成するためのハロゲン化剤は、特に沃素またはN-イオドサクシンイミドが好ましい。さらに、沃素供給源として沃素錯体も好ましく用いられる。たとえば、トリフェニルフォスファイトと沃素の錯体、あるいはp-ジオキサンと沃素の錯体がある。N-イオドサクシンイミドは、アルコール（メタノール、エタノール等）溶液を前もつて調製し、これを画像形成材料のための乳剤に加えるのが好ましい。また、生安定性および感度の点から、臭化銀を形成するためのハロゲン化剤としては、N-プロモサクシンイミド、コバルトジプロマイドあるいはニッケルジプロマイドが特に好ましい。

- 17 -

ハロゲン化銀は、有機銀塩酸化剤と適当なハロゲン化剤を反応させて形成するのが好ましい。本発明に適したハロゲン化剤としては、原子番号14以上の周期律表IV族、V族もしくはVI族の元素の有機ハライド化合物、ハロゲン分子、ハロゲン分子との錯体、 $-\text{CONX}-$ （ただし、XはBrまたはIである。）の単位を含むN-ハロゲノアミド、アリールハロメタンまたは金属ハロゲン化物を挙げるができる。これらのうち、生安定性の点から、ハロゲン分子、ハロゲン分子との錯体またはN-ハロゲノアミドが好ましい。

さらに具体的には、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeX}_2$ 、



$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SeX}_2$ 、ヨウ素、臭素、臭化ヨウ素、トリフェニルフォスファイトとヨウ素の錯体、p-

- 16 -

使用するハロゲン化剤の量は、所望の量のハロゲン化銀と当量またはそれ以上であつてもよい。

本発明の成分(d)は、遊離銀を酸化する作用を有し、生安定性の向上に寄与する。成分(d)としては、たとえば、2価の水銀イオン化合物、3価の鉄イオン化合物、3価のコバルトイオン化合物、2価のバリウムイオン化合物、スルフィン酸化合物を挙げるができる。

2価の水銀イオンを与える化合物としては、たとえば、酢酸第2水銀、ベヘン酸第2水銀のような脂肪族カルボン酸水銀、安息香酸水銀、m-メチル安息香酸水銀、アセトアミド安息香酸水銀のような芳香族カルボン酸水銀、臭化水銀、沃化水銀のようなハロゲン化第2水銀、ベンゾトリアゾール水銀、フタラジノ水銀等を挙げるができる。特に酢酸第2水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀は好ましい化合物である。

3価の鉄イオン化合物としては、アセチルアセトンの錯塩、ビビリジルの錯塩等を挙げるができる。

- 18 -

3 価のコバルトイオン化合物としては、アセチルアセトンの錯塩、*o*-フェナントロリンの錯塩等を挙げることができる。

2 価のパラジウムイオン化合物としてはアセチルアセトンの錯塩等を挙げることができる。

スルフィン酸化合物としては、*n*-オクチルスルフィン酸、*p*-トルエンスルフィン酸等を挙げることができる。

特に 2 価の水銀イオン化合物が成分 (d) として好ましい。成分 (d) の好ましい使用量は、有機銀塩酸化剤に対して 0.01 ~ 10 モル % である。

成分 (e) の光反応性ハロゲン酸化剤は、成分 (d) が生フィルム保存中に生成した遊離銀を酸化することによつて、それ自体が還元された状態になるがそれを光照射の下において還元される前の 2 価の状態に戻すことができるものである。成分 (e) の光反応性ハロゲン酸化剤として本発明に適したものは、光照射でハロゲン遊離基を発生することができるハロゲン化合物である。そのようなハロゲン化合物として好ましいものは、炭素原子と臭素原

- 19 -

子またはヨウ素原子が結合しているハロゲン化合物である。

選択されたハロゲン化合物が、本発明に適しているかどうか判定する方法としては、次のような方法がよい。

ベヘン酸銀 1 モル (これは炭素数 3 ~ 8 の少なくとも 1 種の水に可溶もしくは一部可溶なアルコール類と水とを 1 : 5 ~ 5 : 1 の割合いで混合した溶媒中で合成したものが適している。) と、ポリビニルブチラール 1 モルと、光反応性酸化剤 0.25 モルとをメチルエチルケトンとトルエンの 2 : 1 の混合溶媒を用いて通常のキャストイング法によつてフィルム状に形成した層を作成する。

このフィルムを用い次の 2 つの基準を満たすものが本発明に適している。

基準 1 : このフィルムの X 線回折を調べ、ベヘン酸銀の $2\theta = 12.1^\circ$ のピーク強度 100 に対して $2\theta = 31.0^\circ$ の臭化銀のピークあるいは $2\theta = 23.7^\circ$ の沃化銀のピークが観察されないこと (ピーク強度およそ 10 未満)。

- 20 -

基準 2 : 次にこのフィルムを 50℃、80 % RH の条件下ブラックランプからの光 (0.5 mW/cm^2) で 2 時間照射した後、再び X 線回折を調べて、ベヘン酸銀の $2\theta = 12.1^\circ$ のピーク強度 100 に対して臭化銀の $2\theta = 31.0^\circ$ のピークあるいは沃化銀の $2\theta = 23.7^\circ$ のピークが観察されること (ピーク強度がおよそ 10 以上)。ただし、 2θ の値は、 $\text{CuK}\alpha$ による回折ピーク値である。

本発明に好ましく使用できる成分 (e) の化合物として、具体的には次のものを挙げることができる。すなわち、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -*o*-テトラブロモキシレン、 α, α, α -*m*-トリブロモ酢酸エチル、 α, α, α -トリブロモアセトフェノン、 α, α, α -トリブロモ-*p*-プロモトルエン、1,1,1-トリブロモ-2,2-ジフェニルエタン、テトラブロモメタン、メソ-1,2,3,4-テトラブロモブタン、2,2,2-トリブロモエタノール、2,2,2-トリブロモエチルシクロヘキシルカルバメート、2,2,2-トリブロモエチルフェニルカルバメート、2,2,2-トリブロモエチルベンゾエート、2,2,2-トリブロモエチルカルバメート、2-メチル-

- 21 -

1,1,1-トリブロモ-2-プロパノール、ビス(2,2,2-トリブロモエトキシ)ジフェニルメタン、2,2,2-トリブロモエチルステアレート、2,2,2-トリブロモエチル-2-フロエート、ビス(2,2,2-トリブロモエチル)サクシネート、2,2,2-トリブロモエチルフェニルスルホネート、2,2,2-トリブロモエトキシトリメチルシラン、2,2,2-トリブロモ-1-フェニルエタノール、2,2,2-トリブロモエチルジフェニルホスフエート、1,2-ジヨードエタン、ヨードホルム等を挙げることができる。臭素化合物は生安定性の向上および材料に対する着色が少ない点で好ましい。特に $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラブロモ-*o*-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラブロモ-*m*-キシレン、 α, α, α -トリブロモ酢酸エチル、 α, α, α -トリブロモ-*p*-プロモトルエン、 α, α, α -トリブロモアセトフェノン、1,1,1-トリブロモ-2,2-ジフェニルエタン、2,2,2-トリブロモエタノール、メソ-1,2,3,4-テトラブロモブタンは好ましい化合物である。さらに好ましくは $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラブ

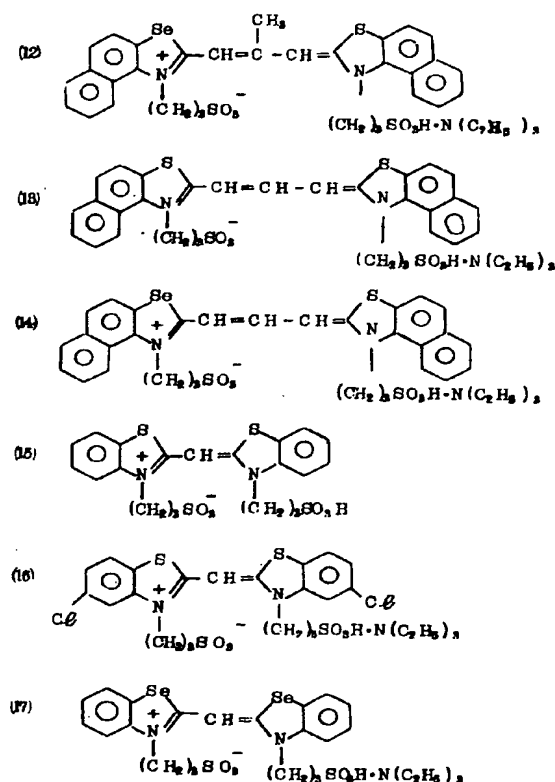
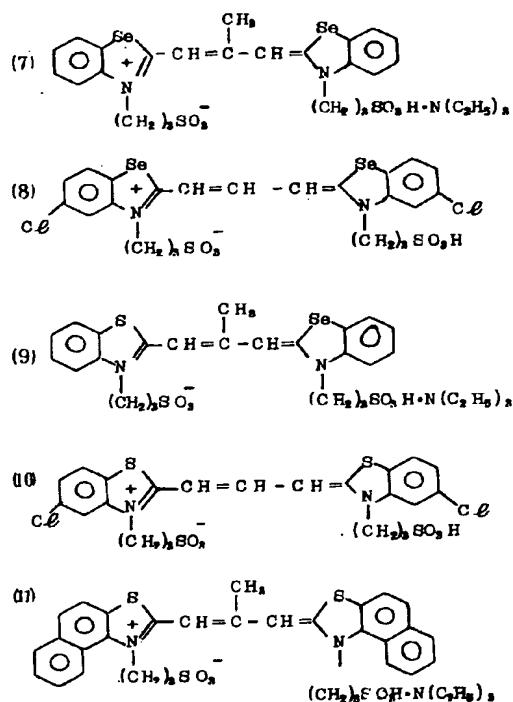
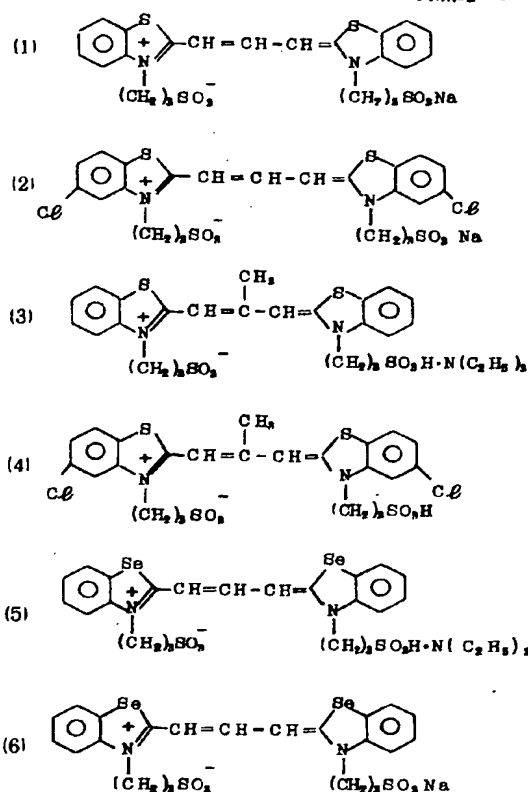
- 22 -

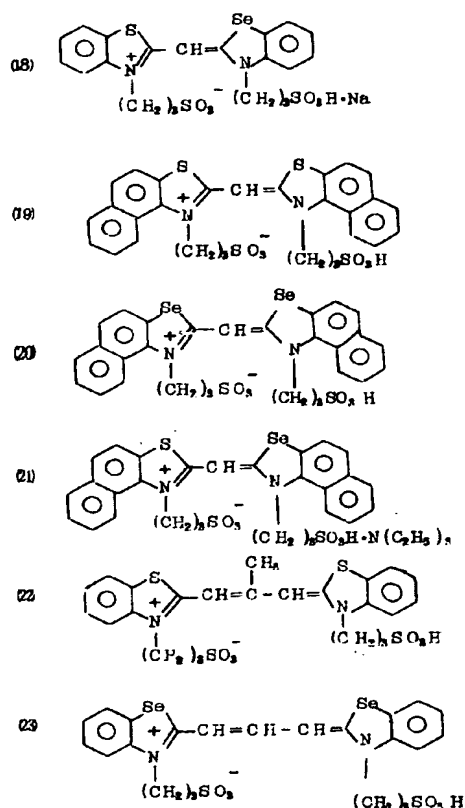
ロモ-0-(またはm)キシレンである。これら成分(a)の好ましい使用量は成分(a)に対して2.5~40モル%である。

成分(b)のバインダーとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリ酢酸ビニル、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリビニルホルマール等のフィルム形成性高分子化合物を挙げることができる。特にポリビニルブチラールは好ましいバインダーである。これらは2種以上混合しても使用できる。これらの量は有機銀塩酸化剤に対して重量で約10対1~1対10が適当である。

本発明に適した成分(g)の分光増感色素は、一般式(I)、(II)、(III)または(IV)で示される化合物である。成分(g)の化合物の使用量は、成分(a)に対して0.001~1モル%が好ましい。

成分(g)の具体例として、次の化合物が挙げられる。

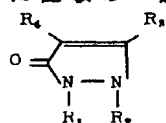




- 27 -

アルコキシカルボニル、ニトロ、アミノ、あるいはカルバモイルを表わし、Xは水素、ヒドロキシあるいはアミノを表わす。)

で示されるキノリン類、あるいは特開昭55-32015号に記載の一般式

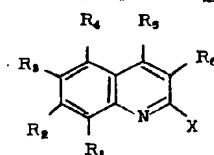


(式中、R₁は水素、C₁~C₃の直鎖もしくは分枝アルキル、未置換もしくは置換フェニル、あるいは未置換もしくは置換のC₄~C₈のシクロアルキルを表わし、R₂はC₁~C₃の直鎖もしくは分枝アルキル、未置換もしくは置換フェニル、あるいは未置換もしくは置換のC₄~C₈のシクロアルキルを表わし、R₃、R₄はそれぞれ水素、C₁~C₃の直鎖もしくは分枝アルキル、未置換もしくは置換フェニル、あるいはC₁~C₃の直鎖もしくは分枝アルキルである未置換もしくは置換のフェニルアルキルである。)で示される3-ピラゾリン-5-オン類を挙げることができる。具体例として、2-

- 29 -

以上述べた成分以外に必要に応じて、銀像のための像補力剤、現像促進剤などを使用することができる。感度を増大させるもののうち生安定性を大きく損うものは本発明に好ましくない。本発明にとって好ましく使用され、実質的に感度を増大させるものとしては、たとえば特開昭51-

7914号公報に記載の1-メチル-2-ピロリドン等のアミド類化合物、あるいは特開昭54-156525号に記載の一般式



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は、水素、メチル、未置換またはメトキシもしくはハロゲンで置換されたフェニルもしくはナフチル、C₁~C₁₀の直鎖もしくは分枝したアルキル、C₁~C₄のアルコキシ、未置換またはメチル、メトキシもしくはハロゲンで置換されたベンジルもしくはフェネチル、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、C₁~C₃の

- 28 -

フェニル-3-ピラゾリン-5-オン、1-(p-ヨードフェニル)-2,3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン、2,3,4-トリフェニル-3-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2,3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン、1,3-ジエチル-2-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン、2,3-ジメチル-1-エチル-4-イソプロピル-3-ピラゾリン-5-オン、2-0-トリル-3-メチル-4-エチル-3-ピラゾリン-5-オン、2-シクロヘキシル-3-ピラゾリン-5-オン、2-メチル-1,3-ジフェニル-3-ピラゾリン-5-オン、1-シクロヘキシル-2,3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン等が挙げられる。これらは成分(a)に対して5~50モル%が適当な使用量である。

これらの化合物を添加して感度をあげた場合でも、本発明は所望の結果を奏する。銀像のための補力剤としては、フタラジノン、酢酸亜鉛、酢酸カドミニウム、フタルイミド、サクシンイミド等がある。これらは成分(a)に対して1~100モル

- 30 -

ちが適当な使用量範囲である。

本発明の乾式画像形成材料は、たとえば次のようにして作製される。成分(a)の長鎖脂肪酸の銀塩をボールミル、ホモジナイザー、ミキサー、サンドミル等の手段で成分(f)のバインダーを形成するポリマー溶液中に分散せしめる。これに必要な成分を添加し、感材組成物を調整する。これをプラスチックフィルム、紙、ガラス層、金属層等の支持体上に塗布し、乾燥する。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。塗布された画像形成層の乾燥時の厚みは、1~100 μ の範囲であり、3~20 μ がより好ましい範囲である。画像形成組成物の成分は1層中に含まれてもよいし、あるいは2層またはそれ以上の層にわけて含まれてもよい。たとえば成分(a)、(c)、(d)、(e)、(f)を含有する層を支持体上に塗布、乾燥して設けた後に、成分(b)、(g)、(i)を含有する層を塗布して設けてもよ

- 3 1 -

このようにして作成したシート材料は、通常の室内光下においても画像形成能を失わず、明室での取扱いが可能である。暗所で、このシート材料の所望の部分を加熱することにより、像を記録し得る感光性状態にすることができる。活性化のための予備加熱条件は、通常90~130℃の範囲で行うのが好ましい。加熱温度を高くすれば、加熱時間はそれだけ短かくてもよい。加熱により像を記録し得る感光性状態にした部分に像露光し、さらに続いて加熱現像を行うと可視像が得られる。現像のための加熱条件は、通常、90~150℃の温度範囲で行うのが好ましい。予備加熱および現像加熱時間は、通常、1~30秒である。加熱現像時間は、通常、像を記録し得る状態にするための予備加熱時間と同じか、それより長い。かくして本発明の画像形成材料において、所望の部分のみに選択的に、しかも白黒原稿からだけでなく、各種のカラー原稿からも可視像記録が可能となり、さらに最新情報を他の部分に所望に応じて選択的に追加記録を行うことができる。

- 3 3 -

いし、あるいは成分(a)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)を含有する層を支持体上に塗布、乾燥して設けた後に成分(b)、(i)を含有する層を塗布して設けてもよいし、あるいは成分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)を含有する層を支持体上に塗布、乾燥して設けてもよいし、あるいはまた成分(a)、(c)、(d)、(g)、(i)を含有する層を支持体上に塗布、乾燥して設けた後に、成分(b)、(e)、(f)を含有する層を塗布して設けてもよい。さらにその上にトップコート層を設けてもよい。本発明は後活性型乾式画像形成材料を供給するものであるから、感材組成物の調合、塗布、乾燥は、暗室で行なう必要はないが、温度は50℃以下の条件で行なう方が良好な特性を発揮するためには好ましい。

- 3 2 -

以下に実施例によつて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1~3および比較例1~6

ベヘン酸銀3gをトルエン-メチルエチルケトン混合液(重量比1:2)20gに加え、約18時間ボールミルすることによつて均一なベヘン酸銀懸濁液を作成した。

ベヘン酸銀懸濁液1.5gに対して、下記成分(I)を添加し、塗布用組成物を調製した。この組成物を厚さ100 μ のポリエチレンテレフタレートのフィルム上に、100 μ のオリフィスを通して均一に塗布し、室温(約20℃)で風乾することにより乾燥した。ベヘン酸銀の塗布量は、約4g/cm²であつた。次にこの上に第2層として、下記成分(II)より成る還元剤含有溶液約2gを75 μ のオリフィスを通して均一に塗布し、さらに室温(20℃)で風乾して、乳剤層と合わせて約12 μ の厚さを有する乾式画像形成材料を作成した。

- 3 4 -

成 分 (I)

ポリビニルブチラールのメチルエチルケトン溶液 (15重量%) 1.3g

ヨウ化水銀のアセトン溶液 (100mg/9ccアセトン) 0.5cc

ビス-パラメトキシフェニルテリリウムジアイオダイド 28mg

ビス-パラメトキシフェニルテリリウムジブロマイド 14mg

1,2,3,4-テトラブロモブタン 25mg

キノリン 30mg

第1波の色素メタノール溶液 (10mg/10cc) 0.1cc

成 分 (II)

酢酸セルロース 6.3g

2,6-メチレンビス(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4-メチルフェノール 3.2g

アセトン 83.0g

フタラジノン 1.2g

得られた各試料を暗室中で100℃のホットプレート上で3秒加熱した後、色フィルターを介したタングステンランプからの光をコダック社製21段ステップタブレットを通して1秒間露光した。

光線の光温度は3200 Kで、色フィルターは東芝社製の黄色フィルターY-50を使用した。

- 35 -

次に120℃のホットプレート上で5秒間加熱現像した。

また、生安定性のテストとして20万luxのフエードメータ(スガ試験機社製Fx-1)を使用して、1時間光照射することによる光強制劣化テストを採用した。テスト後は同様の画像形成処理を行った。

現像後のフィルムを濃度測定した後、得られた結果を第1表に示す。表中、実施例1~3の(II)、(4)、(II)は前記の色素化合物の番号を表わす(以下、同様)。

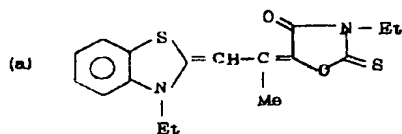
各試料の感度は、O.D.値(最小光密度)より、0.6高いO.D.(光密度)を得るために必要な露光量の逆数で定められる。また、黄色フィルターの感度は、実施例1の感度を100として、感度比で表わされている。光強制劣化テストとは既述のフエードメータテストを意味し、テスト後の感度保持率はテスト前の感度に対するテスト後の感度の比で定められる。

- 36 -

第 1 表

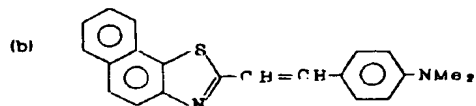
テスト 番号	使用された 色素化合物	黄色フィルター使用			
		光強制劣化テスト前		光強制劣化テスト後	
		感 度	カブリ	感度保持率	カブリ
実施例1	(I)	100	0.09	0.71	0.11
# 2	(4)	402	0.09	0.60	0.12
# 3	(II)	253	0.09	0.51	0.12
比較例1	無添加	0	0.08	0	0.10
# 2	(a)	11	1.02	0	0.10
# 3	(b)	5	0.60	0	0.10
# 4	(c)	12	1.2	0	0.10
# 5	(d)	12	1.0	0	0.10
# 6	(e)	5	0.20	0	0.10

比較例2から6までの比較用色素(a)から(e)は次の化合物である。

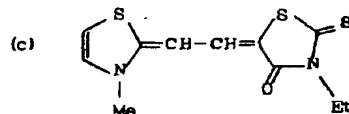


(特開昭52-137321号に記載の色素)

- 37 -



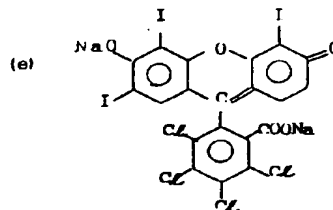
(特開昭49-17719号に記載の色素)



(特公昭53-41967号に記載の色素)

(d) 3-アリール-5-[3-エチル-(2-ナフトオキサゾリジン)-エチリデン]-1-フェニル-2-チオヒダントイン

(特開昭48-51626号に記載の色素)



この結果から判定すれば、本発明の化合物(II)、

- 38 -

(4)、(4)は、メロシアン系、スチリル系、キサンテン系色素に比べ分光増感能、生安定性におけるカブリ、感度のいずれにおいても格段にすぐれていることは明らかである。

メロシアン系、スチリル系、キサンテン系色素は分光増感能も低く、予備加熱、現像時のカブリ、生安定性における感度も大きい。

実施例4～7および比較例7～12

実施例1～6および比較例1～6におけるベヘン酸銀懸濁液1.5gに対して下記の成分(Ⅲ)を添加し、塗布用乳剤を調製後、第一層として塗布した。この上に第二層として下記の成分(Ⅳ)より成る還元剤含有溶液約2gを実施例1～6および比較例1～6と同様の操作で塗布、乾燥し、乾式画像形成材料を作成した。

成分(Ⅲ)

ポリビニルブチラールのメチルエチルケトン溶液(15重量%) 1.3g
ヨウ化水銀のアセトン溶液(100mg/900アセトン) 0.5cc
2,2,2-トリブromoエタノール 4.5mg
N-ヨードコハク酸イミド 6.3mg

- 39 -

コバルトジプロマイド

3mg

1-フェニル-2,3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン 20mg

第2表の色素メタノール溶液(10mg/100cc) 0.2cc

成分(Ⅳ)

酢酸セルロース 6.3g

2,4,4'-トリメチルベンチルビス(2-ヒドロキシ-3,5)-ジメチルフェニルメタン 2.8g

フタラジノン 1.2g

アセトン 83.0g

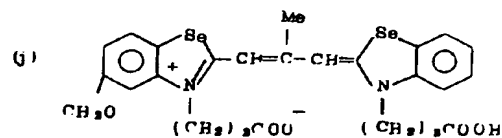
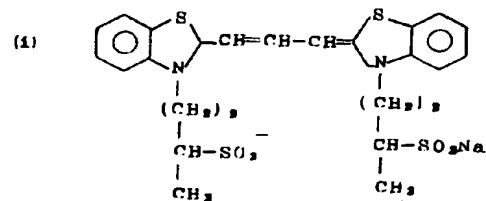
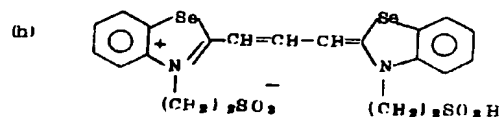
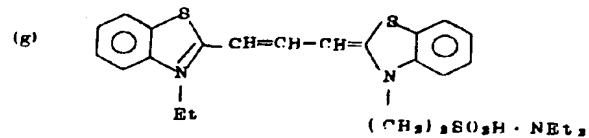
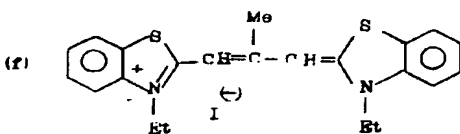
得られた試料は、実施例1～3および比較例1～6と同様の処理後、感度および生安定性を測定した。黄色フィルターの感度は実施例4の感度を100として感度比で表わされている。結果を第2表に示す。

- 40 -

第 2 表

テスト番号	使用された色素化合物	黄色フィルター使用			
		光強制劣化テスト前		光強制劣化テスト後	
		感度	カブリ	感度保持率	カブリ
実施例4	(12)	100	0.09	3.69	0.11
# 5	(5)	102	0.09	0.71	0.11
# 6	(7)	205	0.09	0.95	0.11
比較例7	無添加	0	0.08	—	0.10
# 8	(2)	0	1.02	—	0.30
# 9	(g)	31	0.62	—	0.31
# 10	(h)	40	0.40	0.10	0.25
# 11	(i)	52	0.09	0.21	0.20
# 12	(j)	0	0.31	—	0.31

比較例8から比較例12までの比較用色素(2)から(j)は次の化合物である。



この結果より、本発明のジスルホン酸型色素化合物(12)、(5)、(7)は、モノスルホン酸型色素お

- 42 -

- 41 -

よびノンスルホン酸型色素に比し、予備加熱、熱現像時のカブリ、分光増感能、生安定性における感度保持率およびカブリのいずれにおいても格段にすぐれていることは明らかである。

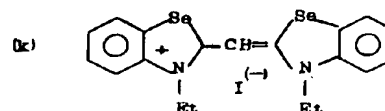
実施例 8～12 および比較例 13～17

第 3 表に示す色素化合物を除いては実施例 4～7 および比較例 7～12 における成分 (II) および成分 (IV) を作成した。各色素はメタノール溶液 (1.0 mg/1.0 cc) で 0.2 cc 添加した。次に実施例 1～3 および比較例 1～6 と同様の操作で塗布、乾燥して乾式画像形成材料を作成した。

得られた各試料をモノクロメータ (480 nm の波長光) で 8 秒露光する以外は、実施例 1～3 および比較例 1～6 と同様の画像形成処理によつて感度および生安定性を測定した。この結果を第 3 表に示す。

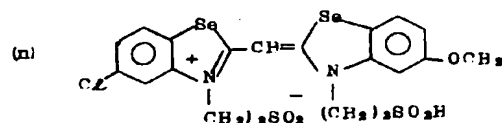
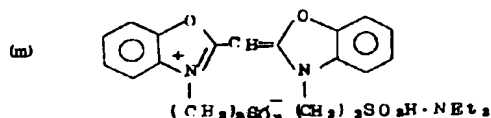
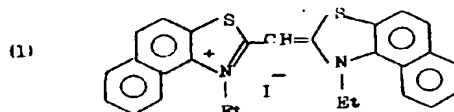
テスト番号	使用された色素化合物	480 nm のモノクロメータ使用			
		光強制劣化テスト前		光強制劣化テスト後	
		感 度	カブリ	感度保持率	カブリ
実施例 8	(8)	100	0.09	0.60	0.10
# 9	(7)	152	0.09	0.95	0.10
# 10	(8)	123	0.09	0.61	0.21
# 11	(9)	151	0.09	0.52	0.10
# 12	(2)	173	0.09	0.51	0.10
比較例 13	無添加	0	0.09	—	0.10
# 14	(k)	0	1.10	—	0.31
# 15	(l)	0	1.00	—	0.30
# 16	(m)	0	0.09	—	0.10
# 17	(n)	12	0.09	0.10	0.12

比較例 14 から 17 までの比較用色素 (k) から (n) は次の化合物である。



- 4 3 -

- 4 4 -



この結果から判定すれば、本発明の化合物 (4)、(8)、(9)、(10)、(11) のジスルホン酸型は、ノンスルホン酸型色素に比べ分光増感能、予備加熱、熱現像時のカブリ、生安定性における感度、カブリのいずれにおいても格段にすぐれていることは明らかである。

また、一般式 (I) の Z が O のもの、R が CH₃、OCH₃ のものは、いずれもジスルホン酸型であつても分光増感能は全く無いが、あつても非常に低い。

- 4 5 -

特に R が CH₃、OCH₃ のものは、予備加熱、熱現像時のカブリ、生安定性における感度カブリとも非常に不良である。

実施例 13～18 および比較例 18～22

ステアリン酸銀 3.5 g をトルエン-メチルエチルケトン混合液 (重量比 1:2) 20 g に加え、約 18 時間ボールミルすることによつて均一なステアリン酸銀懸濁液を作製した。

上記ステアリン酸銀懸濁液 1.5 g に対して下記成分 (V) を添加し、塗布用組成成分を調製し、実施例 1 と同様の操作で塗布、乾燥した。次いで、下記の成分 (VI) より成る溶液を実施例 1 と同様の操作で塗布、乾燥し、乾式画像形成材料を作成した。

成 分 (V)

ポリビニルブチラールのメチルエチルケトン溶液 (1.5 重量%) 1.3 g

N-ヨードコハク酸イミド 6.3 mg

ジフェニルプロモメタン 4.0 mg

酢酸水銀のメタノール溶液 (100 mg/3 cc) 0.15 cc

α,α,α',α'-テトラブromo-m-キシレン 3.0 mg

第 4 表に示す色素のメタノール溶液 (1 mg/1 cc) 0.1 cc

- 4 6 -

成分 (VI)

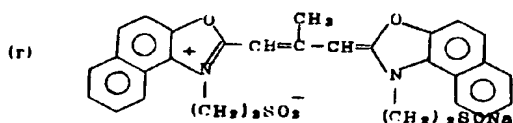
ポリメチルメタクリレート	63g
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)	3.5g
フタラジノン	1.2g
メチルエチルケトン	83.0g

得られた試料は、実施例1と同様の操作によつて、画像形成し、次いで感度、カブリおよび生安定性を測定した。この結果を第4表に示す。感度は、実施例13のそれを100とした。

第4表

テスト番号	使用された色素化合物	相対黄色フィルター使用			
		光強制劣化テスト前		光強制劣化テスト後	
		感度	カブリ	感度保持率	カブリ
実施例13	(1)	100	0.11	0.61	0.20
# 14	(4)	400	0.11	0.72	0.12
# 15	(3)	200	0.11	0.90	0.12
# 16	(7)	200	0.11	0.96	0.12
# 17	(11)	250	0.11	0.53	0.12
# 18	(2)	150	0.11	0.60	0.12
比較例18	無添加	0	0.08	—	0.11
# 19	(a)	100	0.11	0.18	0.28
# 20	(p)	70	0.11	0.11	0.50
# 21	(q)	50	0.11	0.10	0.31
# 22	(r)	100	0.11	0	0.15

- 47 -



実施例19～22および比較例23～28

実施例1におけるベヘン酸脂肪酸溶液1.5gに対して、下記の成分(VII)を添加し、塗布用乳剤を作製し、実施例1と同様の操作で塗布乾燥した。次いで、前記の成分(VI)の溶液を実施例1と同様の操作で塗布、乾燥し、乾式画像形成材料を作成した。

成分 (VII)

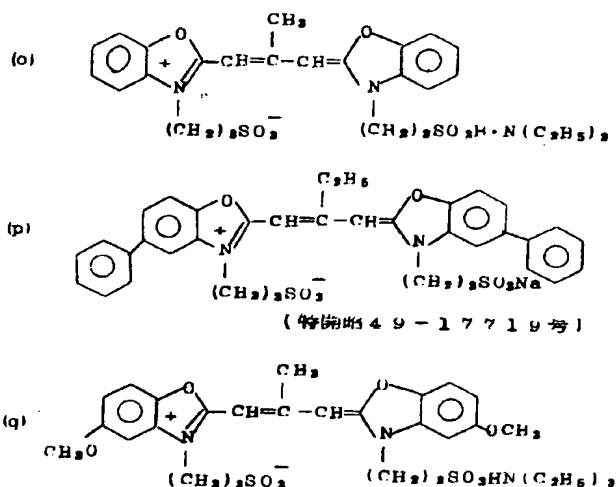
ポリビニルブチラールのメチルエチルケトン溶液(15重量%)	1.3g
酢酸第2水銀のメタノール溶液(100mg/3cc)	0.15cc
ヨウ素	8mg
トリフェニルホスファイト	4mg
ジフェニルプロモタン	4mg
1-フェニル-2,3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン	30mg
α,α',α'-テトラブromo-0-キシレン	35mg
第5表に示す色素のメタノール溶液	0.15cc

- 49 -

特開昭56-164338(13)

第4表の結果より、本発明の色素をベンズオキサゾール骨格を有する比較例の色素と比較すると、本発明の色素が、光照射に対してかぶりが小さく、かつ分光感度の低下が少ない、生安定性の優れた後活性型乾式画像形成材料を与えることは明白である。

比較例において使用した色素は、下記のものである。



- 48 -

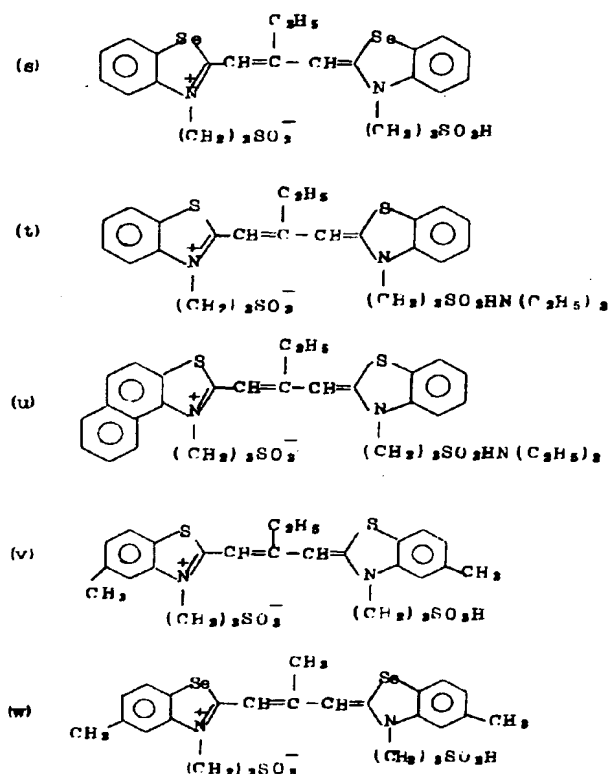
得られた試料は、実施例1と同様の操作で、画像形成し、次いで感度およびカブリを測定した。また、生安定性をテストするために、マイクロフイツシュデュプリケータに、生フィルムを50回通した後に、同様の画像形成を行い、感度およびかぶりを測定した。使用したマイクロフイツシュデュプリケータは、3M社製のデュプリフイツシュプリンター261型である。この結果を第5表に示す。感度は、実施例19のそれを100とした。

第5表

テスト番号	使用された色素化合物	黄色フィルター使用			
		前デュープテスト前		前デュープテスト後	
		感度	カブリ	感度保持率	カブリ
実施例19	(5)	100	0.09	0.85	0.10
# 20	(3)	200	0.09	1.0	0.10
# 21	(11)	250	0.09	0.80	0.10
# 22	(2)	80	0.09	0.57	0.10
比較例23	(8)	40	0.09	0.30	0.20
# 24	(t)	60	0.09	0.20	0.21
# 25	(u)	20	0.09	0.1	0.20
# 26	(v)	5	0.09	0.1	0.25
# 27	(w)	10	0.09	0.1	0.18
# 28	(x)	30	0.09	0.1	0.17

- 50 -

第5表において、比較例に使用した色素は下記のものである。



- 5 1 -

成 分 (VII)

ポリビニルピチラールのメチルエチルケトン溶液 (1.5重量%)
1.3 g

酢酸第二水銀のメタノール溶液 (100 mg / 3 cc) 0.15 cc

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラブromo-0-キシレン 2.5 mg

トリフェニルフォスファイト 3 mg

ヨウ素 第6表に記載の量

ジフェニルプロモメタン 第6表に記載の量

1-フェニル-2-メチル-3-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン 3.5 mg

色素化合物(7)のメタノール溶液 (1 mg / 1 cc) 0.1 cc

成 分 (IX)

酢酸セルロース 6.3 g

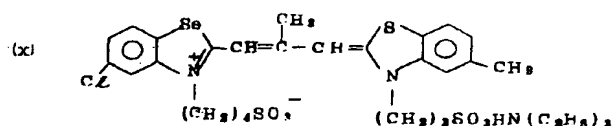
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) 3.5 g

フタラジノン 1.2 g

アセトン 8.3 g

得られた試料は、実施例1と同様の操作で画像形成し、次いで、感度、カブリおよび生安定性を測定した。この結果を第6表に示す。感度は、実施例23のそれを100とした。

- 5 3 -



第5表の結果より、本発明の色素は、メソ位の置換基(成分例の一般式におけるY)がエチルのものや、ベンズチアゾール環あるいはベンズセリナゾール環の置換基(成分例の一般式におけるR)がメチルのものと比較すると、分光増感作用に優れ、同時に生フィルムの分光感度低下が少なく、かぶりが小さい生安定性の優れた後活性型乾式画像形成材料を与えることがわかる。

実施例23~27および比較例29

実施例1におけるペヘン酸銀懸濁液1.5gに対して下記の成分(VII)を添加し、塗布用乳剤を作成し、実施例1と同様の操作で塗布、乾燥した。次いで、下記の成分(IX)の溶液を実施例1と同様の操作で塗布、乾燥し、乾式画像形成材料を作成した。

- 5 2 -

第 6 表

テスト No	使用されたハ ロゲン量		I / Br モル組成	黄色フィルター使用			
	ヨウ素 (mg)	ジフェ ニル プロモ メタ ン(mg)		光強劣化テ スト前		光強劣化テ スト後	
				感度	カブリ	感度保 持率	カブリ
実施例23	8	4	79 / 21	100	0.09	0.93	0.11
# 24	9.4	1	95 / 5	50	0.09	0.90	0.11
# 25	4.9	9.3	51 / 49	130	0.09	0.87	0.11
# 26	12	0	100 / 0	10	0.15	0.40	0.11
# 27	3.1	13.5	31 / 69	120	0.09	0.90	0.18
比較例29	0	24	0 / 100	10	0.09	0	1.8

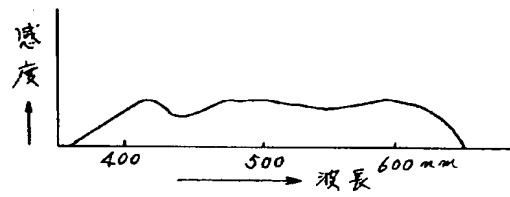
第6表の結果より、生フィルムの安定性において、沃化銀を含有するハロゲン化銀が優れていることがわかる。

実施例28、29および比較例30

実施例1におけるペヘン酸銀懸濁液1.5gに対して、下記の成分(X)を添加して塗布用乳剤を暗所で調整し、暗所で行う以外は実施例1と同様の操作で塗布、乾燥し、次いで、前述の成分(X)を同様に塗布乾燥して乾式画像形成材料を作成した。

- 5 4 -

第1図



第2図

